

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-188168

(43)Date of publication of application : 16.08.1991

(51)Int.Cl.

C09D 5/00
C09D 5/14

(21)Application number : 01-142702

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP
SHINANEN NEW CERAMIC:KK
KIRIN BREWERY CO LTD
MITSUBISHI CORP

(22)Date of filing : 05.06.1989

(72)Inventor : INOUE SHUNICHI
NISHIYAMA SADA0
FURUYA NOBUO
MIYAMA SUSUMU
YAMAMOTO TATSUO
UCHIDA SHINJI

(54) DRINK CAN AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a drink can which can provide a canned drink in a perfectly sanitary state and having antibacterial properties by coating the interior of a can with a resin composition in which antibacterial zeolite is dispersed.

CONSTITUTION: 0.5-5 pts.wt., per 100 pts.wt. solid matter of the resin, antibacterial zeolite [wherein part or the whole of its ion-exchangeable ions are replaced by antibacterial metallic ions such as silver or copper ions (in a content of 0.1-15%), an oil absorption of 1ml/g or above, a water absorption of 50mg/g/hr or above and a mean particle diameter of 0.2-5 μ m, desirably 0.5-2.5 μ m] is dispersed in a resin (wherein the principal component is an aqueous dispersion of an epoxy resin, a vinyl chloride resin or an acryl-modified epoxy resin), and the interior of a can is coated with this resin composition to obtain a drink can.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-188168

⑤ Int. Cl.³

C 09 D 5/00
5/14

識別記号

PSD
PQM

庁内整理番号

7038-4 J
7038-4 J

⑬ 公開 平成3年(1991)8月16日

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全7頁)

⑭ 発明の名称 飲料缶およびその製造方法

⑯ 特 願 平1-142702

⑰ 出 願 平1(1989)6月5日

⑱ 発 明 者 井 上 舜 一 東京都千代田区大手町1丁目5番2号 三菱金属株式会社
内

⑲ 出 願 人 三菱マテリアル株式会 東京都千代田区大手町1丁目6番1号
社

⑲ 出 願 人 株式会社シナネンニユ 東京都港区海岸1丁目4番22号
ーセラミツク

⑲ 出 願 人 麒麟麦酒株式会社 東京都渋谷区神宮前6丁目26番1号

⑲ 出 願 人 三菱商事株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番3号

⑳ 代 理 人 弁理士 志賀 正武 外2名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

飲料缶およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) ゼオライト中のイオン交換可能なイオンの一部または全部を抗菌性金属イオンで置換した抗菌性ゼオライトを樹脂に分散した樹脂組成物で缶の内面の一部または全部に塗装したことを特徴とする飲料缶。

(2) 抗菌性ゼオライトが1ml/g以上の吸油量および50mg/g/hr以上の吸水量を有したものである特許請求項1記載の飲料缶。

(3) 抗菌性ゼオライトの平均粒径が0.2~5μmである特許請求項1記載の飲料缶。

(4) 抗菌性ゼオライトが塗料中の固形分100重量部に対して0.5~5重量部含有した特許請求項1記載の飲料缶。

(5) 樹脂が主成分としてエポキシ樹脂または塩化ビニルまたはアクリル変成エポキシ樹脂水エマ

ルジョンを含んだものである特許請求項1記載の飲料缶。

(6) 樹脂がエポキシ樹脂または塩化ビニル樹脂を主成分とする溶剤型塗料により形成されたものである特許請求項1記載の飲料缶。

(7) 抗菌性ゼオライトが樹脂に分散した樹脂組成物を金属板材にローラーコーティングし、焼きつけた後、缶形状に成型することを特徴とする飲料缶の製造方法。

(8) 抗菌性ゼオライトが樹脂に分散した樹脂組成物を缶形状に成形した缶胴の内面に噴霧塗装し焼きつけたことを特徴とする飲料缶の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は抗菌性を有し、飲料の変質を防止する飲料缶およびその製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、缶入りの飲料を衛生的に供するにあたり、コーヒー・茶類等の場合一般的に115~125

での温度に於いて水蒸気中でレトルト処理することにより殺菌がなされる。

また飲料を充填すべく缶胴は、洗浄工程を経たものが供されるため雑菌の心配は殆ど無く更に安全性を高めている。しかし、缶蓋の場合は十分に衛生的に管理された工程内で製造されてはいるが、加工後缶胴に巻き締められるまでに一般的には殺菌の工程は経ておらず、落下菌等による微生物汚染のおそれがあった。これに対しては、加工工程および輸送中の衛生管理のみに依存しているため缶胴に比して衛生面での安心度が若干劣ることは否めない。前述したように飲料充填後はレトルト処理により飲料それ自体の抗菌作用によって殆どの菌は存在し得なくなるが、更に安全性を限りなく高め万全を期する方策が要求されていた。

〔発明が解決しようとする課題〕

飲料缶での微生物による弊害を防ぐ抗菌加工には、①人体に対して安全性が高く、②抗菌効果が大きく、③抗菌効果の持続性が高く、④飲料の変質を抑制でき、⑤加工方法が簡便で安価できる等

以下本発明について説明する。

本発明において「ゼオライト」としては、天然ゼオライトおよび合成ゼオライトのいずれも用いることができる。ゼオライトは、一般に三次元骨格構造を有するアルミノケイ酸塩であり、一般式として $XM_n/nO \cdot Al_2O_3 \cdot YSiO_2 \cdot ZH_2O$ で表示される。ここでMはイオン交換可能なイオンの金属イオンである。nは(金属)イオンの原子価である。XおよびYはそれぞれの金属酸化物およびシリカ係数、Zは結晶水の数を表示している。

ゼオライトの具体例としては、例えばA-型ゼオライト、X-型ゼオライト、Y-型ゼオライト、T-型ゼオライト、高シリカゼオライト、ソーグライト、モルデナイト、アナルサイム、クリノプチロライト、チャバサイト、エリオナイト等を挙げることができる。ただしこれらに限定されるものではない。

本発明の抗菌性ゼオライトは、上記ゼオライト中のイオン交換可能なイオン、例えばナトリウムイオン、カルシウムイオン、カリウムイオン、マ

が要求される。

ところがこれらの点を全て満足したものは従来知られていなかった。

そこで本発明の目的は、上記要求を満たすため飲料缶それ自体が抗菌作用を持ち、既存の殺菌技術および衛生管理との組合せによって缶入りの飲料を万全の衛生状態を保持した状態で供することが可能な、抗菌性を有する飲料缶およびその簡便な製造方法を提供することを目的とするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、ゼオライト中のイオン交換可能なイオンの一部または全部を抗菌性金属イオンで置換した抗菌性ゼオライトを樹脂に分散した樹脂組成物で缶の内面の一部または全部に塗装することで飲料を万全の衛生状態に保持できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は抗菌性を有し、微生物汚染による飲料の変質を防止する飲料缶を提供することである。

グネシウムイオン、鉄イオン等のその一部または全部を抗菌性金属イオンでイオン交換して調製される。抗菌性金属イオンの例としては銀、銅、亜鉛、錫のイオンを挙げることができる。

抗菌性の点から、上記抗菌性金属イオンは、ゼオライト中に0.1～15%含有されていることが適当である。銀イオン0.1～15%および銅イオン、亜鉛イオンまたは錫イオンを1～18%含有されていることがより好ましい。

なお本明細書において、%とは110℃乾燥基準の重量%をいう。

以下、本発明で用いるゼオライトの製造方法について説明する。例えば、本発明で用いる抗菌性ゼオライトは、予め調製した銀イオン、銅イオン、亜鉛イオン、錫イオン等の抗菌性金属イオンを含む混合水溶液にゼオライトを接触させて、ゼオライト中のイオン交換可能なイオンと上記イオンとを置換させる。接触は10～70℃、好ましくは40～60℃で3～24時間、好ましくは10～24時間バッチ式または連続式(例えばカラ

ム法)によって行うことができる。

なお、上記混合水溶液の pH は各種の酸性溶液を添加して 5~7 に調整することが、銀の酸化物等のゼオライト表面または細孔内への析出を防止できる点、および若干含まれる不純物や遊離アルカリを中和・除去し、適当な吸油性および吸水性を有した抗菌性ゼオライトを得る点より適当である。

この調整に使用する酸性溶液は硝酸、硫酸、炭酸、リン酸等の無機酸の溶液や、シュウ酸、酢酸、ベンゼンスルホン酸等の有機酸の溶液いずれでも良い。また、混合水溶液中の各イオンは、通常いずれも塩として供給される。例えば銀イオンは、硝酸銀、硫酸銀、過塩素酸銀、酢酸銀、ジアミン銀硝酸塩、ジアンミン銀硫酸塩等、また銅イオンは硝酸銅(II)、硫酸銅、過塩素酸銅、酢酸銅、テトラシアノ銅酸カリウム等、亜鉛イオンは硝酸亜鉛(II)、硫酸亜鉛、過塩素酸亜鉛、チオシアン酸亜鉛、酢酸亜鉛等、すずイオンは、硫酸すず、硝酸すず等を用いることができる。

イオンの濃度は、前記混合水溶液中の各イオン濃度に準じて定めることができる。

イオン交換が終了したゼオライトは、充分に水洗した後、乾燥する。乾燥は、常圧で 105~115℃、または減圧(1~30 Torr)下 70~90℃で行うことが好ましい。

本発明に使用する抗菌性ゼオライトは吸油量が 1 ml/g 以上、かつ吸水量が 50 mg/g/hr 以上でなければならない。本発明で調製する樹脂組成物においては抗菌性ゼオライトが適度の濡れ性を有し、短時間の分散により個々の粒子が凝集なく均一に組成物中に存在するよう調製できる点より樹脂等油溶性成分の吸収性の高い吸油量 1 ml/g 以上であり、かつ水吸収性も高い吸水量 50 mg/g/hr 以上の両者の物性を有するゼオライトが適当である。

上記の条件に適合した抗菌性ゼオライトはゼオライトの結晶化度が高く、不純物成分が極めて少なく、特に遊離のアルカリ成分が少ないものである。その調製にあたっては、上記の抗菌性ゼオラ

イト中の銀イオン等の含有量は前記混合溶液中の各イオン(塩)濃度を調節することによって適宜制御することができる。例えば抗菌性ゼオライトが銀イオンおよび亜鉛イオンを含有する場合、前記混合水溶液中の銀イオン濃度を 0.02 M/l~0.05 M/l、亜鉛イオン濃度を 0.3 M/l~2.5 M/l とすることにより、適宜、銀イオンを含有量 0.1~15%、亜鉛イオン含有量 1~15% の抗菌性ゼオライトを得ることができる。また、抗菌性ゼオライトがさらに銅イオン、錫イオンを含有する場合、前記混合水溶液中の銅イオン濃度は 0.1 M/l~2.3 M/l、錫イオン濃度は 0.15 M/l~2.8 M/l とすることによって、適宜銅イオン含有量 1~18%、錫イオン含有量 1~18% の抗菌性ゼオライトを得ることができる。

本発明においては、前記の如き混合水溶液以外に各イオンを単独で含有する水溶液を用い、各水溶液とゼオライトとを逐次接触させることによってイオン交換することもできる。各水溶液中の各

イト調製方法に記載した如く、抗菌性金属イオンのイオン交換前に酸溶液で pH 5~7 に調整した後、抗菌性金属イオン溶液を加えて得られる。

本明細書において吸油量は試料 1g をガラス板上に分取し、これにアモニ油をピュレットを用いて少量ずつ加えながら、ステンレス製ヘラでよく練り、試料が一塊となったときのアモニ油添加量を示す。吸水量は硝酸カルシウム飽和水溶液をおいたガラス製デシケータ内に試料 1g をろ紙上に置き、1 時間後の重量増量を示す。

本発明に使用する抗菌性ゼオライトの粒子径は樹脂に対して分散よく調製でき、安定した抗菌効果が発揮される点より 0.2~5 μm、好ましくは 0.5~2.5 μm とする。この範囲より細かいものでは粒子の凝集が起こりやすくなり、またこれより大きな粒子では缶材に対する塗膜の密着性に悪影響を及ぼす。

本発明に用いる樹脂は、通常飲料缶の内面塗装できる樹脂組成であればいずれのものも用いることができるが、抗菌性ゼオライトを良く分散し、

充分な抗菌効果が発揮され、かつ缶材に対して良好な密着性、耐水性を有し、抗菌性ゼオライトと接触する界面付近にも塗膜の欠陥が生じにくい点より、エポキシ樹脂、アクリル樹脂変成エポキシ樹脂、または塩化ビニル樹脂を主成分とするものが好ましい。なお、ここで主成分というのは、慣例的にエポキシ系樹脂では80%以上、塩化ビニル樹脂では70%以上であることを示す。

このうちエポキシ樹脂は架橋剤としてフェノール樹脂、アミノ樹脂等を用いた溶剤型樹脂組成物が、またアクリル樹脂変成エポキシ樹脂は水系のエマルジョン型樹脂組成物が適している。

本発明で用いる樹脂組成物の調製は従来より知られている粉体分散方法がいずれも適用できるが、より抗菌効果を安定させ持続して発揮させるには、抗菌性ゼオライトの粒子が凝集せず、個々の粒子に分散されていることが望ましい。この点よりずり分散力の高いアトライタ、サンドグラインド、ボールミル等の混合機により分散し調製するのが好ましい。

缶蓋の形状に成型加工しても剥離等を生ずることはない。

なお、缶蓋・缶胴いずれの場合にも、乾燥後の塗膜の厚さは2~7 μ mであることが望ましい。2 μ mより薄いと均一な塗膜が得られず、耐食性が低下する。また、7 μ mより厚いと抗菌性粉末が塗膜中に沈み、粉末の露出密度が低下して抗菌効果が低下する。

本発明に使用する缶材としては通常使用されているアルミニウム、ブリキ、鉄、ステンレス等いづれでも良い。

また、本発明は2ピース缶だけではなく、両端の蓋と円筒状の缶胴からなる3ピース缶にも適用でき、その場合には、金属板に抗菌性塗膜をロールコーティング法により形成した後、これを加工して缶胴を成形することもできる。

〔発明の効果〕

本発明により得られた飲料缶は強い抗菌作用を持ち、缶製造から輸送の間の細菌等微生物の影響による衛生面の不安がない状態で缶の充填に供す

本発明で用いる樹脂組成物で抗菌性ゼオライトの添加量は、樹脂固形分100重量部に対して0.5~5重量部とすることが好ましい。添加量がこの範囲より少ないと抗菌効果が弱く、それ以上では塗膜密着性や加工性の点で悪影響を与える。

本発明で用いる樹脂組成物の缶材に対する塗付量は抗菌性ゼオライトの量で0.2~5g/m²とするのが充分な抗菌効果を発揮される点より好ましい。

本発明の飲料缶の製造における塗装方法としては板材にローラーコーティングし、焼きつけた後、缶蓋の形状に成型加工する方法、もしくは既に缶胴の形状に成型したものの内面に噴霧塗装し焼きつける方法が選ばれる。缶蓋の場合、予め加工したものに塗装することは、形状が複雑であるため、どのような塗装手段を用いても均一に密着性の良い膜を得ることは困難である。しかし、前述のような方法で調整した塗料樹脂組成物をロールコーターで均一に塗装することは容易であり、このようにして得た塗膜は密着性、加工性に富むために

ることが可能である。

〔実施例〕

次に本発明の実施の態様を実施例により説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

参考例（抗菌性ゼオライトの調製）

ゼオライトはシナネンニューセラミック製のA型ゼオライト ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.0\text{SiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$: 平均粒径1.1 μ m)、Y型ゼオライト ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.1\text{SiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$: 平均粒径0.7 μ m)の2種類を使用した。イオン交換のための各イオンを提供するための塩としてはAgNO₃、Cu(NO₃)₂、Zn(NO₃)₂、SnSO₄の4種類を使用した。

表1に各サンプル調製時に使用したゼオライトの種類と混合水溶液に含まれる塩の種類と濃度を示した。No.1~No.6の6種類の抗菌性ゼオライトのサンプルを調製した。

各サンプルとも、110℃で加熱乾燥したゼオライト粉末1kg分取して1ℓの水に懸濁させ、これに0.05Nの硝酸水溶液を100ml/30分

の滴下速度で滴下し、所定のpH値(5~7)に調整した。次いでこのスラリーにイオン交換のため、所定濃度の抗菌金属塩の混合水溶液3ℓを加えた。この反応は室温から60℃にて10~24時間攪拌し、平衡状態に到達させた。

イオン交換終了後ゼオライト相を濾過し室温の水または温水でゼオライト相中の過剰の交換陽イオンがなくなるまで水洗した。次にサンプルを110℃で加熱乾燥し、6種類のサンプルを得た。得られたサンプルに関するデータを表1に示す。比較例として上記走査のうち硝酸水溶液を加えず処理したサンプル(サンプルNo.7, No.8)も得た。

実施例1(樹脂組成物の調製)

参考例で得た抗菌性ゼオライトと所定の樹脂をサンドグライNDERにて室温で20分間分散し、樹脂組成物を調製した。得られた樹脂組成物に関するデータを表2に示す。なお比較例として抗菌性イオンを含有していないゼオライトについても同様に樹脂組成物を調製した。

実施例2-1(ローラーコーティング法による

料缶内面を10×10cmに切り取り、流水下に100時間さらした後、上記抗菌試験を行った。なお対照として菌液のみの試験も同時に行った。結果を表3に示す。抗菌性試験における評価としては初発菌数(10⁵個)に対して2桁以上減少した場合、抗菌性があるといえる。

試験例2(飲料保存試験)

実施例2-1および2-2で得た飲料缶に一般細菌数10個/ℓのミネラルウォーターを充填し、37℃で30日間保存し、その菌数を計測し、保存性を評価した。結果を表3に示す。

飲料缶の製造)

実施例1で調製した樹脂組成物をアルミニウム板にロールコーターで塗装した後、200℃で10分間焼きつけ処理を行った。塗装面が内面になるように缶蓋を成型加工し飲料缶を製造した。

実施例2-2(噴霧法による飲料缶の製造)

実施例1で調製した樹脂組成物をアルミニウム板を缶胴の形状に成型したものの内面に噴霧塗装し、210℃で2分間焼きつけを行い、飲料缶を製造した。

試験例1(抗菌性試験)

実施例2-1および2-2で製造した飲料缶の内面にパン酵母(*Saccharomyces cerevisiae*)および黄色ブドウ球菌(*Staphylococcus aureus*)をそれぞれ10⁵個/ℓ含む菌液1mlを噴霧滴下し、37℃で24時間、湿度95%以上の培養器にて培養した。培養後、滅菌済み生理食塩水で菌液を洗い出し、この洗い出した液について生菌数を計測した。結果を表3に示す。

さらに抗菌効果の持続性を評価するため、該飲

表 1

サンプル No.	ゼオライト 種類	ゼオライト中の含有量(%)				収量 (g)	混合水溶液組成(M/l)				pH	イオン交換 時間(hr)	反 応 温度(℃)	吸油量 (ml/g)	吸水量 (mg/g/hr)
		Ag	Cu	Zn	Sn		AgNO ₃	Cu(NO ₃) ₂	Zn(NO ₃) ₂	8nSO ₄					
1	A型	2.8		12.1		920	0.1		2.2		6.2	15	40	2.1	70
2	"	0.1			6.7	950	0.002			1.5	6.7	15	30	1.9	85
3	"	11.0	7.5			920	0.4	1.0			5.3	20	50	1.8	91
4	Y型	3.5	11.8			950	0.15	2.2			5.8	24	38	2.6	62
5	"	13.2		4.3		960	0.5		1.0		5.2	24	31	2.4	58
6	"	1.0			8.9	950	0.03			1.5	5.9	24	52	2.0	57
7	A型	2.9		13.0		920	0.1		2.2		7.5	15	41	0.8	52
8	Y型	1.0			9.0	960	0.03			1.5	8.1	24	50	0.9	37

※ No. 7, 8は比較例。

表 2

実験 No.	抗菌性ゼオライト		樹 脂		塗 装	
	No.	重量部	成 分 名	重量部	方 法	抗菌性ゼオライト塗布量(g/m ²)
実施例1-1	1	0.25	エポキシ樹脂	100	ローラーコーティング法	1.0
1-2	2	0.18	"	100	"	5.0
1-3	3	1.75	アルキド変成エポキシ樹脂エマルジョン	100	噴霧法	0.2
1-4	4	0.80	"	100	"	2.0
1-5	5	0.40	"	100	"	2.0
1-6	6	0.65	エポキシ樹脂	100	ローラーコーティング法	0.5
比較例1	7	0.25	"	100	"	1.0
2	8	0.65	"	100	"	0.5
3	原料A型ゼオライト	0.25	"	100	"	1.0

※ 樹脂固形分はいずれの樹脂も35%である。

表 3

実 験 No.	抗 菌 試 験				保 存 試 験
	製 造 直 後		流 水 1 0 0 時 間 後		
	パン酵母(個)	黄色ブドウ球菌(個)	パン酵母(個)	黄色ブドウ球菌(個)	
実施例 1 - 1	0	0	0	0	一般細菌 (個/ ml)
1 - 2	0	0	0	0	
1 - 3	0	0	0	0	
1 - 4	0	0	0	0	
1 - 5	0	0	0	0	
1 - 6	0	0	0	0	
比較例 1	5×10 ³	3×10 ³	1×10 ⁴	6×10 ³	8×10 ³
2	6×10 ³	2×10 ³	3×10 ⁴	3×10 ³	3×10 ³
3	3×10 ³	6×10 ³	1×10 ⁵	1×10 ⁵	6×10 ⁴
対 照	8×10 ³	4×10 ³	2×10 ⁵	6×10 ⁵	-

第1頁の続き

⑦発明者	西山	貞雄	東京都千代田区大手町1丁目5番2号 三菱金属株式会社 内
⑦発明者	古谷	暢男	静岡県駿東郡小山町菅沼1500 三菱金属株式会社アルミ缶 開発センター内
⑦発明者	深山	晋	静岡県駿東郡小山町菅沼1500 三菱金属株式会社アルミ缶 開発センター内
⑦発明者	山本	達雄	愛知県名古屋市港区中川本町1-1 株式会社シナネンニ ューセラミツク内
⑦発明者	内田	真志	愛知県名古屋市港区中川本町1-1 株式会社シナネンニ ューセラミツク内